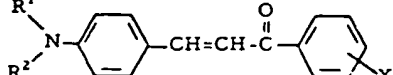
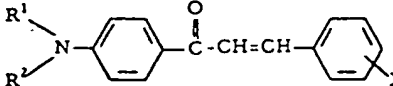
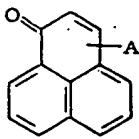
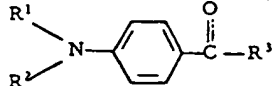
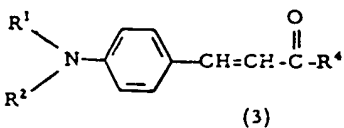
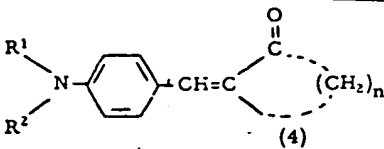
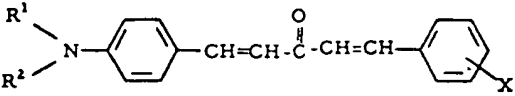


<p>59511C/34 A82 E14 F06 G02 P83 P84 (G03) FUJIF 28.00.79 FUJIF PHOTO FILM KK *J5 5090-506 28.00.79-JA-000080 (09.07.80) C08f-02/50 G03c-01/68 G03f-07/10</p>	<p>A(2-A9, 12-A5, 12-B1, 12-W7D) E(7-H3, 7-H4, 8-D2, 279 10-B2A, 10-B4A) F(3-C, 3-G) G(2-A2C, 2-A2D, 2-A4A, 3-B2D)</p>
<p>Photopolymerisable compsn. contg. unsatd. addn. polymerisable cpd. with para-acyl or acyl:alkenyl aniline deriv., useful as vehicle for printing ink or fibre-treating agent</p>	<p>(5) </p>
<p>The compsn. consists of (1) an addn.-polymerisable cpd. having ethylenically unsatd. bond(s) and (2) a photopoly- merisation initiator consisting of a phenalen-1-one of formula (1) and dialkylamino aromatic carbonyl cpd. of formula (2)-(7):</p>	<p>(6) </p>
<p>(1)  (1)</p> <p>(2)  (2)</p> <p>(3)  (3)</p> <p>(4)  (4)</p>	<p>(7)  (7)</p> <p>(where A is H, alkyl, aryl, alkoxyl or halogen; R¹ and R² are (substd.) alkyl; R³ is alk(en)yl, ar(alk)yl, substd. alk(en)yl, alkoxyl aryloxy group or monovalent group derived from 5 or 6 mem- ber heterocyclic ring contg. N, S or O; R⁴ is alkyl, aryl, aralkyl, substd. alkyl, substd. aryl, alkoxyl, aryloxy group, monovalent group derived J55C 0506+</p>

from 5 or 6 members heterocyclic ring contg. N, S or O; n is 3-8; and X is a substituent of Hammett σ value - 0.9 to + 0.7.

USES

The compsn. is useful as vehicle for printing ink, fibre-treating agent, adhesives or coatings, etc.

DETAILS

The photopolymerisable compsn. contains as binder an organic high molecular material having film-forming capacity. (2ppW78).

J55090506

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 昭55-90506

⑪ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和55年(1980)7月9日
C 08 F 2/50 6358-4 J 発明の数 1
G 03 C 1/68 6791-2 H 審査請求 未請求
G 03 F 7/10 7267-2 H

(全 21 頁)

⑭ 光重合性組成物

⑮ 特 願 昭54-80
⑯ 出 願 昭53(1978)12月28日
⑰ 発 明 者 近藤俊一
朝霞市大字溝沼105番地富士写
真フィルム株式会社内
⑱ 発 明 者 立川博道
朝霞市大字溝沼105番地富士写
真フィルム株式会社内
⑲ 発 明 者 高山毅

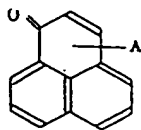
朝霞市大字溝沼105番地富士写
真フィルム株式会社内
⑲ 発 明 者 松藤明博
朝霞市大字溝沼105番地富士写
真フィルム株式会社内
⑲ 発 明 者 梅原明
朝霞市大字溝沼105番地富士写
真フィルム株式会社内
⑲ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社
南足柄市中沼210番地
⑲ 代 理 人 弁理士 深沢敏男 外1名

明 細 書

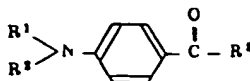
1. 発明の名称 光重合性組成物

2. 特許請求の範囲

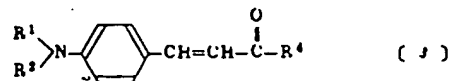
(1) ①エチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物および②光重合開始剤を必須の構成成分とする光重合性組成物において、該光重合開始剤が一般式(1)で表わされる(a)フェナレン-1-オンと(b)一般式(2)ないし(7)で表わされるジアルキルアミノ芳香族系カルボニル化合物との組合せであることを特徴とする光重合性組成物。



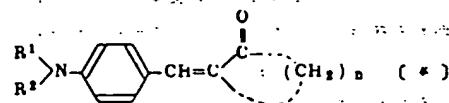
(1)



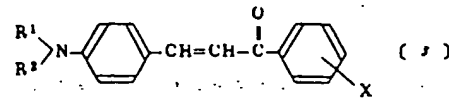
(2)



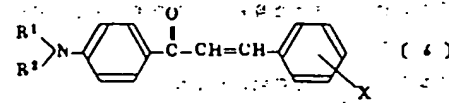
(3)



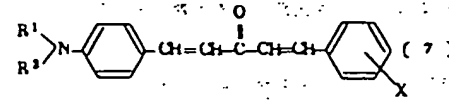
(4)



(5)



(6)



(7)

一般式(1)において、Aは水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表わし、置換基Aの位置は2一位から7一位のいずれでもよい。

一般式(2)ないし(7)において、R¹およびR²はそれぞれアルキル基または置換アルキル基を表わし、互いに同じでも異なつてもよい。

一般式(2)において、R³はアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラキル基、置換アルキル基、置換アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、またはN、SまたはOを含む5員または6員の複素環から導かれた1価基を表わす。

一般式(3)において、R⁴はアルキル基、アリール基、アラキル基、置換アルキル基、置換アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、またはN、SまたはOを含む5員または6員の複素環から導かれた1価基を表わす。

一般式(4)において、Rは1から8までの整数を表わす。

- 3 -

33号、同第3, 331, 336号、同第3, 331, 331号および同第3, 338, 337号、ベルギー国特許第808, 179号、特開昭47-110781号の各公報に記載されているが、かかる技術によつて得られるものは優れたたわみ性、耐化学薬品性、耐摩耗性、光沢、接着性および色相等の特長をもっているが、その反面組成物の硬化の感応度が低いので画像形成における像露光に長時間を要するため、超密な画像の場合には操作にわずかな振動があると良好な画質の画像が再現されず、また露光の光量または粒子線露光のエネルギー放射量を増大しなければならぬためにそれに伴う多大な発熱の放散を考慮する必要があり、さらに熱による組成物の皮膜の変形および変質も生じ易い等の問題があつた。

本発明者らは、光重合性組成物の感度を増大させることにより上記のような諸問題を解決すべく精査研究を重ねていたが、ある特定の組成の光重合開始剤がエチレン性不飽和二重結合を有する重合可能な化合物の光重合速度を著しく増大させる

一般式(5)ないし(7)において、Xはハロゲンの値が-0.7から+0.7までの範囲にある置換基を表わす。

(2) さらに③バインダーとして皮膜形成能を有し、成分①および②と相溶性を有する有機高分子物質を含有する特許請求の範囲1に記載の光重合性組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は光重合性組成物に関するものであり、さらに詳しくは、光重合開始剤に特徴を有する光重合性組成物に関するものである。

従来、塗料、印刷インク、接着剤などの組成物の成分として放射線照射により硬化しうる不飽和化合物を用い、かかる組成物に可視光線、紫外線、X線等の電磁波や電子線、中性子線、α線等の粒子線を作用させると組成物中の上記化合物は重合して硬化し、さらにかかる作用を重合開始剤組成物の存在下に為さしめるとその重合速度は著しく大きくなることが広く知られている。これらの技術についてはたとえば米国特許第3, 331, 331

- 4 -

ことを見出し、本発明に到達したものである。

本発明の目的は光重合性組成物（いわゆる感光性樹脂（またはフォトリソグ）のタイプ）に用いる高感度の光重合開始剤および光重合開始剤系を提供することである。

本発明の他の目的は広く一般にエチレン性不飽和二重結合を有する重合可能な化合物を含む光重合性組成物の光重合速度を増大させる光重合開始剤および光重合開始剤系を提供することである。

本発明のさらに他の目的は、エチレン性化合物、バインダー、および所望により含有される他の添加剤いずれとも相溶性が良好な光重合開始剤を含有した光重合性組成物を提供することである。

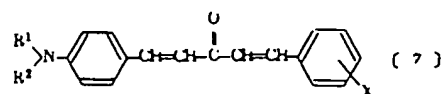
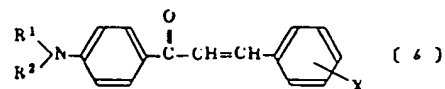
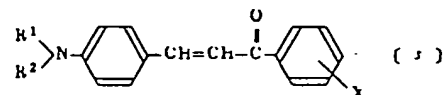
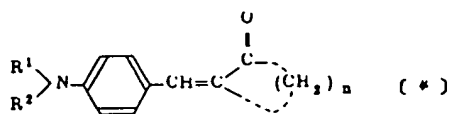
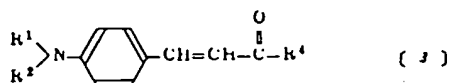
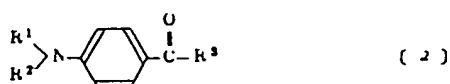
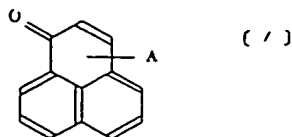
本発明は、

(1) ①エチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物および②光重合開始剤を必須の構成成分とする光重合性組成物において、該光重合開始剤が一般式(1)で表わされる(4)フエナレン-1-オンと(5)一般式(2)ないし(7)で表わされるジアルキルアミノ芳香族系

- 5 -

- 6 -

カルボニル化合物との組合せであることを特徴とする光重合性組成物。



一般式(1)において、Aは水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表わし、置換基Aの位置はメ位からパラ位のいずれでもよい。

一般式(2)ないし(7)において、R¹およびR²はそれぞれアルキル基または置換アルキル基を表わし、互いに同じでも異なってもよい。

一般式(2)において、R³はアルキル基、ア

- 7 -

ルケニル基、アリール基、アラルキル基、置換アルキル基、置換アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、またはN、SまたはOを含む員または6員の複素環から導かれた1価基を表わす。

一般式(3)において、R⁴はアルキル基、アリール基、アラルキル基、置換アルキル基、置換アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、またはN、SまたはOを含む員または6員の複素環から導かれた1価基を表わす。

一般式(4)において、nは3から8までの整数を表わす。

一般式(5)ないし(7)において、Xはヘリフトの値が-0.7から+0.7までの範囲にある置換基を表わす。

(2) さらに①のバインダーとして成膜形成能を有し、成分①および②と相溶性を有する有機高分子物質を含有する(1)に記載の光重合性組成物である。

- 7 -

本発明に用いられるエチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物(以下、エチレン性化合物という。)とは、付加重合性のエチレン性不飽和二重結合を分子内に1個以上有する化合物で、それらを1、2および3官能モノマーにとどまらず、多官能であり、その分子量が約1万以下であるオリゴマーまでを含む総称である。これらの混合物ならびに、それらの混合物のエチレン性結合が一部分共重合した形態を有するプレポリマーをも含意するものである。

本発明においては、好ましいエチレン性化合物はエチレン性二重結合を分子内に2個以上有する化合物であり、かつ、少くとも一つ、より好ましくはほとんど全てのエチレン性二重結合が、炭素あるいは、酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子と二重結合している炭素に共役的に隣接しているような化合物である。特に顕著な効果を示すエチレン性化合物としては、付加重合性エチレン性二重結合がエステルあるいはアミド結合のカルボニル

- 10 -

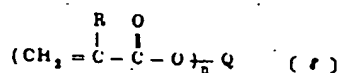
基と共役している化合物である。これらのエチレン性化合物の例としては、以下の不飽和カルボン酸と脂肪族ポリオールとのエステル、多価カルボン酸と脂肪族ポリオールとのオリゴエステル（またはポリエステル）と不飽和カルボン酸とがエステル結合したオリゴエステル（またはポリエステル）不飽和カルボキシレートがある。

不飽和カルボン酸の具体例としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸がある。

脂肪族ポリオール化合物の具体例としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,10-デカンジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、プロピレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、ペンタエリトリール、ジペンタエリトリール、トリペンタエリトリール、他の多量体ペンタエ

- 11 -

ましいエチレン性化合物として用いることができる化合物である。オリゴエステル（メタ）アクリレートとは、アクリル酸又はメタクリル酸、多塩基酸および多価アルコールのエステル化反応によつて得られる反応生成物で推定される構造式は一般式(8)



で表わされる化合物であり、ここでRは水素原子又はメチル基を表わし、Qは多価アルコールと多塩基酸から成る、少くとも1つのエステル結合を含むエステル残基を表わし、nは1乃至6の整数、好ましくは1乃至4の整数である。

エステル残基Qを構成する多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、1,3-ブタジエン、1,4-ブタジエン、1,5-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1,2,6-ヘキサトリオール、グリセリン、ペンタエリトリール、

- 12 -

リトリール、ソルビトリール、d-マニトリール、ジヒドロキシマレイン酸がある。脂肪族ポリオール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルの具体例としては、アクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類があり、その具体例としては、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリトリールジアクリレート、ペンタエリトリールジメタアクリレート、ペンタエリトリールトリメタアクリレート、ジペンタエリトリールペンタアクリレート、グリセリントリアクリレート、グリセリントリメタアクリレート、ジグリセリンジメタアクリレート、1,3-ブタジエンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレートがある。

次にオリゴエステル不飽和カルボキシレートの例としては、オリゴエステル（メタ）アクリレートがあり、多くの場合、本発明の材料において好

- 13 -

ソルビトリールに代表される多価アルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールに代表されるポリエーテル型多価アルコールがある。

一方、エステル残基Qを構成する多塩基酸としては、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラクロロフタル酸、テトラブロムフタル酸、トリメリフト酸、ピロメリフト酸、ベンゾフェノンジカルボン酸に代表される芳香族多塩基酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、メーノルボルネン-2,3-ジカルボン酸、4,2-テトラヒドロフタル酸、4,4'-テトラヒドロフタル酸等の不飽和脂肪族多塩基酸、マロン酸、こはく酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、セバシン酸、ドデカン酸、2,3-ノルボルナンジカルボン酸に代表される飽和脂肪族多塩基酸などがある。

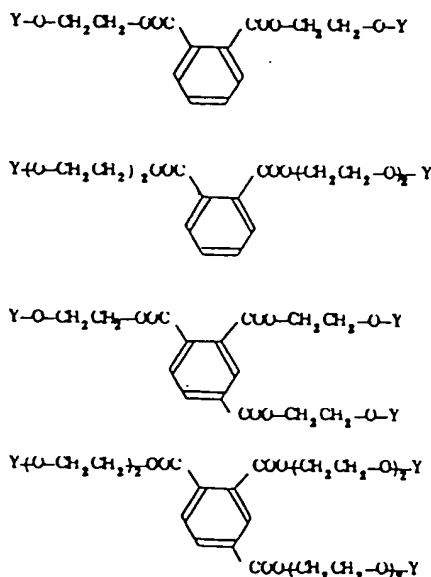
エステル残基Qは、上記の如き多価アルコール

- 14 -

と多塩基酸のそれぞれ一種類ずつから構成されているもの、及びそれらの一方が又は両方が二種以上のものから構成されているものが含まれる。また多価アルコールと多塩基酸がエステル残基Q中に、1分子ずつ含まれているもの、及びそれらの一方が又は両方が2分子以上含まれているものが含まれる。即ちエステル結合がQ中に少くとも一つ含まれていなければならないものも使用できる。また、Q中に水酸基がのこっているもの、或いはこれが一価カルボン酸とエステルを形成しているか又はメトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基で置換されているものも含まれる。またQ中にカルボン酸がのこっているものでもよい。一般式(1)中のRの数及びQ中に含まれるエステル結合の数は、オリゴエステル(メタ)アクリレートを作成する場合のアクリル酸或いはメタクリル酸、多価アルコール、多塩基酸の種類又は仕込モル比で調節することが出来る。合成過程でのゲル化を防ぐため、Rの数はよつう1〜6個の範囲が選ばれる。Rの数が2以上の場合には一つのオリゴエステル

- 15 -

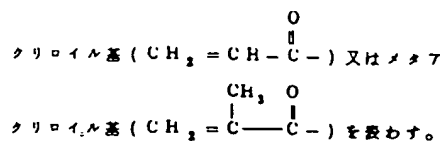
第1表 オリゴエステル(メタ)アクリレートの例



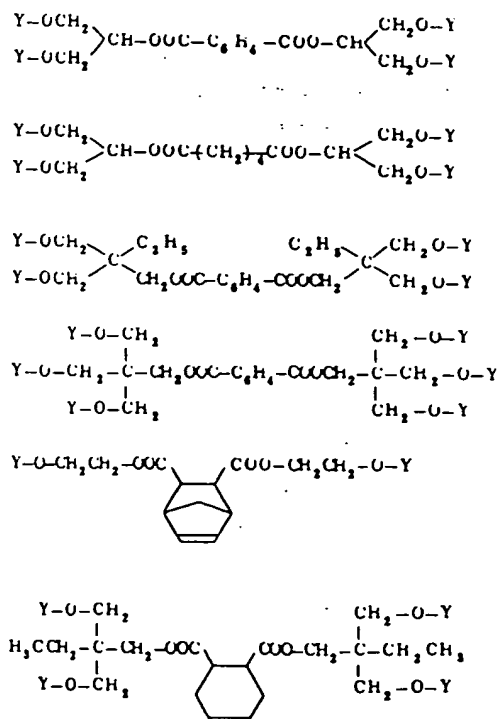
- 17 -

(メタ)アクリレート分子中に、アクリロイル基又はメタクリロイル基のいずれかのみを含むものを用いてもよいが、または、一つの分子中にアクリロイル基とメタクリロイル基を任意の割合で含むものでもよく、これらの内どのようなオリゴエステル(メタ)アクリレートを用いるかは、本発明の光重合性組成物に要求される感度、或いは光重合によつて得られる硬化物の性質に応じて選ぶことができる。

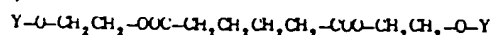
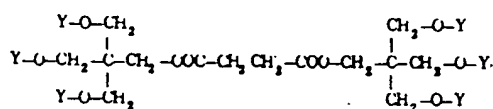
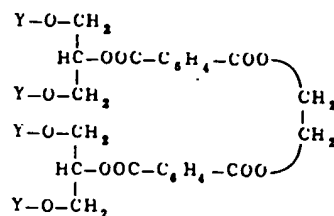
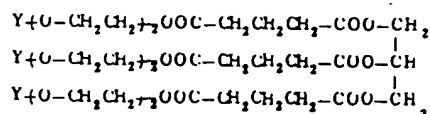
オリゴエステル(メタ)アクリレートの具体例の推定構造式を第1表に掲げる。その他に特開昭47-7676号(米国特許第3,732,107号に対応する。)明細書に記載されている不飽和エステル類等もオリゴエステル(メタ)アクリレートの例としてあげることができる。第1表において構造式中Yはア



- 16 -



- 18 -



エチレン性化合物は1種のみを用いることができるが、2種以上を組合わせて用いることができる。

- 19 -

子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表わし、置換基Aの位置は2-位から7-位のいずれでもよい。アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基を、アリール基の例としては、フェニル基、トリル基を、アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基を、ハロゲン原子の例としては、塩素原子、臭素原子を、それぞれあげることができる。

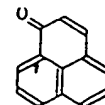
一般式(1)で表わされるフェナレン-1-オンの具体例としては、フェナレン-1-オン(148-39-0)〔〔〕内の数字は Chemical Abstracts Service の Registry number を表わす。融点134.3-135.3°C〕、2-メチルフェナレン-1-オン(14832-38-1)、3-メチルフェナレン-1-オン(14866-26-3)、5-メチルフェナレン-1-オン(27372-50-5)、7-メチルフェナレン-1-オン(10503-82-5)、9-メチルフェナレン-1-オン(10503-

- 20 -

次に本発明の光重合性組成物において著しい特徴をなす光重合開始剤について説明する。光重合開始剤は活性光照射によりラジカルを発生し、そのラジカルが光重合性組成物中のエチレン性化合物と反応してエチレン性化合物の付加重合を開始させる作用を果す成分である。

本発明の光重合性組成物においては、光重合開始剤として、一般式(1)で表わされるフェナレン-1-オン(成分A)と一般式(2)ないし(7)で表わされるジアルキルアミノ芳香族系カルボニル化合物(成分B)を組合せて用いる。

一般式(1)で表わされるフェナレン-1-オンは、その基本化合物である



で表わされる化合物(一般式(1)において、Aが水素原子である化合物に相当する。)は単にフェナレノン(phenanthrene)あるいはペリナフテノン(perinaphthenone)ともよばれる化合物である。一般式(1)において、Aは水素原

- 20 -

(13-6)、3-エチルフェナレン-1-オン(融点94-95°C)、9-エチルフェナレン-1-オン(融点65-66°C)、3-プロピルフェナレン-1-オン(融点84-85°C)、3-ブチルフェナレン-1-オン(融点82-83°C)、3-フェニルフェナレン-1-オン(14636-87-1)、9-オ-トリルフェナレン-1-オン(融点156-157°C)、2-メトキシフェナレン-1-オン(14832-39-2)、3-メトキシフェナレン-1-オン(14832-41-4)、6-メトキシフェナレン-1-オン(14866-7-75-9)、7-メトキシフェニレン-1-オン(23532-23-2)、9-メトキシフェナレン-1-オン(14897-83-6)、4-エトキシフェナレン-1-オン(19981-70-9)、6-エトキシフェナレン-1-オン(19981-69-6)、7-エトキシフェナレン-1-オン(19981-71-0)、2-プロモフェナレン-1-オン(14832-83-8)、2-クロロフ

- 21 -

エナレン-ノ-オン〔59243-56-7〕、
テクロロフェナレン-ノ-オン〔56496-
36-7〕をあげることができる。これらのうち
では、フェナレン-ノ-オンが好ましい。

フェナレン-ノ-オンはJournal of the
American Chemical Society 誌第60
巻第1662ページ(1938年)に記載の方法
で合成することができ、その物性値はTetrahedron
誌第24巻第3001-3009ページ(1968
年)に記載されている。他のフェナレン-ノ-
オン類は、例えばJournal of the Chemical
Society 誌1954年第1792-1793ペ
ージ、同誌1956年第3857-3863ペ
ージ、Zhurnal Obshchei Khimii 誌第22
巻第1692-1700ページ(1952年)、
Journal of the American Chemical
Society 誌第73巻第1226-1229ペ
ージ(1951年)、Zhurnal Organicheskoi
Khimii 誌1976年12(1)、第186-
191ページ等に記載の方法に従って合成するこ

- 23 -

とができる。
成分(b)の一般式(2)ないし(7)で表わされ
るジアルキルアミノ芳香族化合物の置換基 R^1 お
よび R^2 はそれぞれアルキル基又は置換アルキル
基を被し、互いに同じでも異なつていてもよい。
アルキル基としては、炭素原子数が1から18ま
での直鎖状、分枝状のアルキル基、および炭素原
子数が3から18までの環状アルキル基をあげる
ことができる。その具体例としては、メチル基、
エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、
ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、
デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、イソプ
ロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、イソ
ヘキシル基、sec-ブチル基、ネオペンチル基、
tert-ブチル基、tert-ペンチル基、
1-メチルヘプタデシル基、シクロペンチル基、
シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ユーノル
ボニル基、ローデカリル基、ノドカリル基をあ
げることができる。これらのうちでは炭素原子数
1から10までの直鎖状および分枝状のアルキル

- 24 -

基、ならびに炭素原子数6から10までの環状ア
ルキル基が好ましい。

置換アルキル基の置換基としてはハロゲン原子
(弗素、塩素、臭素、碘素)およびヒドロキシ
基をあげることができ、一方アルキル基としては
前述の炭素原子数1から18まで、好ましくは同
じく1から10までの直鎖状、分枝状および環状
のアルキル基をあげることができる。その具体例
としては、クロロメチル基、ブromoメチル基、2-
クロロエチル基、2,2,2-トリクロロエチ
ル基、2-クロロペンチル基、1-(クロロメチ
ル)プロピル基、1-ブromoデシル基、1-6-
メチルヘプタデシル基、クロロシクロヘキシル基、
ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、
2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシペンチ
ル基、1-ヒドロキシデシル基、2-ヒドロキ
シオクタデシル基、2-(ヒドロキシメチル)エ
チル基、4-ヒドロキシシクロヘキシル基、3-
ヒドロキシ-1-ユーノルボニル基をあげることが
できる。これらのうちでは、メチル基、エチル基

- 25 -

が好ましい。

一般式(2)で表わされるp-ジアルキルアミ
ノフェニルカルボニル化合物の置換基 R^3 はアル
キル基、アルケニル基、アリール基、アラキル
基、置換アルキル基、置換アリール基、アルコキ
シ基、アリールオキシ基、またはN、SまたはU
を含む5員または6員の複素環から導かれた1価
基を被す。アルキル基および置換アルキル基は、
前述の置換基 R^1 と同じ意味を有する。これらの
うちでは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブ
チル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチ
ル基、シクロヘキシル基、ユーノルボニル基、
クロロメチル基、ブromoメチル基が好ましい。

アルケニル基としては炭素原子数2から18ま
での1-アルケニル基または炭素原子数3から1
8までの3-アルケニル基を被す。1-アルケ
ニル基の具体例としては、ビニル基、1-プロペ
ニル基、1-ブチニル基、1-ペンタニル基、1-
ドデセニル基、1-オクタデセニル基をあげら
ることができる。3-アルケニル基の具体例として

- 26 -

は、アリル (allyl) 基、 γ -ブチル基、 γ -ペンチル基、 γ -デシル基、 γ -オクタデシル基をあげることができる。これらのうちでは、ビニル基、 γ -プロピル基、アリル基が好ましい。

アリール基としてはフェニル基、 γ -ナフチル基、 γ -ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、インデニル基、アセナフチル基、フルオレニル基、 γ -ビフェニル基をあげることができ、これらのうちではフェニル基、 γ -ナフチル基、 γ -ナフチル基、インデニル基、 γ -ビフェニル基が好ましい。

アルキル基としては炭素原子数1から10までの、好ましくは1から5までの直鎖状または分岐状のアルキル基または炭素原子数5から10、好ましくは炭素原子数6または7の環状アルキル基にフェニル基、 γ -ナフチル基、 γ -ナフチル基またはインデニル基が置換した1価基をあげることができる。その具体例としてはベンジル基、フェニル基、 γ -フェニルプロピル基、 γ -フェ

- 27 -

ニルヘキシル基、 γ -フェニルデシル基、 γ -ナフチルメチル基、 γ -ナフチルメチル基、 γ -インデニルメチル基、 γ -フェニルシクロヘキシル基、 γ -フェニル- γ -ノルボルニル基をあげることができ、これらのうちでは、ベンジル基、フェニル基、 γ -ナフチルメチル基、 γ -ナフチルメチル基、 γ -フェニルシクロヘキシル基が好ましい。

置換アリール基としては、前述のアリール基の環形成炭素原子にヘロゲン原子 (弗素原子、塩素原子、臭素原子、溴素原子)、アミノ基、置換アミノ基 (モノアルキル置換アミノ基 (アルキル基の例、メチル基、エチル基、プロピル基、ペンチル基、イソプロピル基、 γ -ブチル基、イソペンチル基)、ジアルキルアミノ基 (アルキル基の例はモノアルキル置換アミノ基の例と同じ)、モノアシルアミノ基 (アシル基の例、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル (butyryl) 基、イソブチリル基、バレリル (valeryl) 基)、シ

- 28 -

での直鎖状、分岐状および環状のアルキル基、好ましくは炭素原子数1から10までの直鎖状、分岐状および環状のアルキル基、これらの具体例はすでに上に述べた。)、ヘロゲンアルキル基 (例、クロロメチル基、 γ -クロロメチル基、 γ -クロロペンチル基、トリフルオロメチル基)、アルコキシ基 (アルキル基の例、メチル基、エチル基、ブチル基、ペンチル基、イソプロピル基、イソペンチル基、 γ -メチルブチル基、 γ -ブチル基)、アリールオキシ基 (アリール基の例、フェニル基、 γ -ナフチル基、 γ -ナフチル基)、アルコキシカルボニル基 (アルキル基の例、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基)、アシルオキシ基 (アシル基の例はモノアシルアミノ基の例と同じ)、アルコキシスルホニル基 (アルキル基の例はアルコキシ基のアルキル基の例と同じ) 等の置換基が1個又は2個以上の同じ置換基あるいは互いに異なる置換基が置換したアリール基をあげることができる。置換アリール基の具体例としては、クロロフェニル基、

- 29 -

ブロモフェニル基、アミノフェニル基、(メチルアミノ)フェニル基、(エチルアミノ)フェニル基、(ジメチルアミノ)フェニル基、チセチルアミノフェニル基、トリル基、エチルフェニル基、(クロロメチル)フェニル基、アセチルフェニル基、フェノキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、アセトキシフェニル基、メトキシスルホニルフェニル基、ナフチル基、 γ -アミノ- γ -ナフチル基、 γ -ジメチルアミノ- γ -ナフチル基、クロロナフチル基、メチルナフチル基、クロロビフェニル基、アミノビフェニル基、メチルビフェニル基をあげることができる。これらのうちではクロロフェニル基、ブロモフェニル基、アミノフェニル基、(メチルアミノ)フェニル基、(ジメチルアミノ)フェニル基、トリル基、(クロロメチル)フェニル基、ナフチル基が好ましい。

アルコキシ基としては炭素原子数1から10までの、好ましくは同じく1から5までの直鎖状また

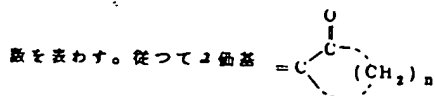
- 30 -

は分枝状アルキル基、または炭素原子数 J から I のまで、好ましくは同じく I または J の環状アルキル基を有するアルコキシ基をあげることができる。その具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、 n -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基、イソペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、 2 -ノルボルニルオキシ基をあげることができ、これらのうちでは、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、イソペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、 2 -ノルボルニルオキシ基が好ましい。

アリールオキシ基としては、前述のアリール基を有するアリールオキシ基をあげることができ、それらのうちでは、フェノキシ基、 n -ナフチルオキシ基、 2 -ナフチルオキシ基、 p -トピフェニルオキシ基が好ましい。

- 31 -

一般式(6)において、 n は J から I までの整



は具体的には、 2 -オキソシクロペンチリデン基、 2 -オキソシクロヘキシリデン基、 2 -オキソシクロヘプテリデン基、 2 -オキソシクロオクタリデン基、 2 -オキソシクロノニリデン基、 2 -オキソシクロデシリデン基を表す。これらのうちでは、 2 -オキソシクロペンチリデン基、 2 -オキソシクロヘキシリデン基、 2 -オキソシクロヘプテリデン基が好ましい。

一般式(7)から(7)で表わされる p -ジアリールアミノ芳香族カルボニル化合物の置換基 X は、ヘメフトの σ 値が -0.7 から $+0.7$ までの範囲にある置換基を表す。なお、本明細書においては、ヘメフトの σ 値の定義はJ. E. Löffler著、野野雄典訳「有機反応速度論」(東京、広川書店、1968年発行)に従うものである。その具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、

- 32 -

N 、 S または O を含む J 員または I 員の複素環から導かれた I 価基としては、フリル基、ベンゾフリル基、イソベンゾフリル基、ピラニル基、ピロリル基、ジオキサニル基、インドリル基、イソインドリル基、インドレニル基(JH -インドリル基)、チエニル基、ベンゾチエニル基、イミダゾリル基、イミダゾリジニル基、ベンゾイミダゾリル基、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ジベンゾオキサゾリル基、ナフトオキサゾリル基、フェナントラオキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ナフトチアゾリル基、ビリジル基、キノリル基、イソキノリル基をあげることができる。

一般式(7)において、 R^4 はアルキル基、アリール基、アラルキル基、置換アルキル基、置換アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、または N 、 S または O を含む J 員または I 員の複素環から導かれた I 価基を表す。これらの具体例および好ましい置換基は前述の置換基 R^3 の場合と同じである。

- 33 -

イソプロピル基、 $tert$ -ブチル基、フェニル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、アセチル基、エトキシカルボニル基、カルボキシ基、カルボキシラト基($-COO^-$)、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アセチルアミノ基、 $-PO_3H$ 基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、アセトキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、イソプロピルチオ基、メルカプト基、アセチルチオ基、チオシアノ基($-SCN$)、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、メチルスルフォニル基、エチルスルフォニル基、アミノスルホニル基、スルホナト基($-SO_3^-$)、臭素原子、塩素原子、臭素原子、炭素原子をあげることができる。これらの置換基のうちで好ましいものは、水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、塩素原子、臭素原子、シアノ基である。

- 34 -

一般式(2)で表わされる化合物の具体例としては以下の化合物がある。

p-(ジメチルアミノ)アセトフェノン
 p-(ジメチルアミノ)フェニルエチルケトン
 p-(ジメチルアミノ)フェニルプロピルケトン
 p-(ジメチルアミノ)フェニルブチルケトン
 p-(ジメチルアミノ)フェニルペンチルケトン
 p-(ジメチルアミノ)フェニルヘキシルケトン
 p-(ジメチルアミノ)フェニルヘプチルケトン
 p-(ジメチルアミノ)フェニルオクタールケトン
 p-(ジメチルアミノ)フェニルノニルケトン
 p-(ジメチルアミノ)フェニルデシルケトン
 p-(ジエチルアミノ)アセトフェノン
 p-(ジエチルアミノ)フェニルエチルケトン
 p-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン
 p-(ジメチルアミノ)-p'-メチルベンゾフェノン
 p-(ジメチルアミノ)-p'-エチルベンゾフェノン
 p-(ジメチルアミノ)-p'-クロロベンゾフェノン

- 35 -

ケトン

p-(ジメチルアミノ)ステリルベンジルケトン
 p-(ジメチルアミノ)ステリルフエニルケトン
 p-(ジメチルアミノ)桂皮酸メチルエステル
 p-(ジメチルアミノ)桂皮酸エチルエステル
 p-(ジメチルアミノ)ステリル α -ピリジルケトン
 p-(ジメチルアミノ)ステリル β -ピリジルケトン
 p-(ジメチルアミノ)ステリル γ -チエニルケトン
 p-(ジメチルアミノ)ステリル θ -アントリルケトン
 p-(ジエチルアミノ)ステリルメチルケトン
 p-(ジエチルアミノ)ステリルエチルケトン
 p-(ジエチルアミノ)ステリルブチルケトン

一般式(4)で表わされる化合物の具体例としては以下の化合物がある。

γ -(p-(ジメチルアミノ)ベンジリデン)シクロヘキサノン
 γ -(p-(ジメチルアミノ)ベンジリデン)シクロペンタノン
 γ -(p-(ジエチルアミノ)ベンジリデン)シクロペンタノン

- 36 -

エノン

p-(ジメチルアミノ)-p'-プロモベンゾフェノン
 p-(ジメチルアミノ)-p'-シアノベンゾフェノン
 p-(ジメチルアミノ)-p'-メトキシベンゾフェノン
 ミヒラーケトン(p, p'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン)

p-(ジメチルアミノ)フェニルアリルケトン

一般式(3)で表わされる化合物の具体例としては以下の化合物がある。

p-(ジメチルアミノ)ステリルメチルケトン
 p-(ジメチルアミノ)ステリルエチルケトン
 p-(ジメチルアミノ)ステリルプロピルケトン
 p-(ジメチルアミノ)ステリルブチルケトン
 p-(ジメチルアミノ)ステリルイソブチルケトン
 p-(ジメチルアミノ)ステリル α -ブチルケトン
 p-(ジメチルアミノ)ステリルシクロヘキシル

- 36 -

クロヘキサノン

γ -(p-(ジエチルアミノ)ベンジリデン)シクロペンタノン

一般式(5)で表わされる化合物の具体例としては、以下の化合物がある。

p-ジメチルアミノ-p'-クロロカルコン
 p-ジメチルアミノ-m'-クロロカルコン
 p-ジメチルアミノ-p'-プロモカルコン
 p-ジメチルアミノ-m'-プロモカルコン
 p-ジメチルアミノ-p'-メチルカルコン
 p-ジメチルアミノ-m'-メチルカルコン
 p-ジメチルアミノ-p'-エチルカルコン
 p-ジメチルアミノ-m'-エチルカルコン
 p-ジメチルアミノ-p'-メトキシカルコン
 p-ジメチルアミノ-m'-メトキシカルコン
 p-ジメチルアミノ-p'-エトキシカルコン
 p-ジメチルアミノ-m'-エトキシカルコン
 p, p'-ビス(ジメチルアミノ)カルポン
 p-ジエチルアミノカルコン
 p-ジエチルアミノ-p'-シアノカルコン

- 37 -

p-ジエチルアミノ-m'-クロロカルコン
 p-ジエチルアミノ-p'-クロロカルコン
 p-ジエチルアミノ-m'-ブromoカルコン
 p-ジエチルアミノ-p'-ブromoカルコン
 p-ジエチルアミノ-m'-メチルカルコン
 p-ジエチルアミノ-p'-メチルカルコン
 p-ジエチルアミノ-m'-エチルカルコン
 p-ジエチルアミノ-p'-エチルカルコン
 p-ジエチルアミノ-p'-エトキシカルコン
 p-ジエチルアミノ-m'-メトキシカルコン
 p, p'-ビス(ジエチルアミノ)カルコン

一般式(6)で表わされる化合物の具体例としては以下の化合物がある。

p-クロロ-p'-(ジエチルアミノ)カルコン
 m-クロロ-p'-(ジエチルアミノ)カルコン
 m-ブromo-p'-(ジエチルアミノ)カルコン
 p-ブromo-p'-(ジエチルアミノ)カルコン
 m-メチル-p'-(ジエチルアミノ)カルコン
 p-メチル-p'-(ジエチルアミノ)カルコン
 m-エチル-p'-(ジエチルアミノ)カルコン

- 39 -

p-エチル-p'-(ジエチルアミノ)カルコン
 m-メトキシ-p'-(ジエチルアミノ)カルコン
 p-メトキシ-p'-(ジエチルアミノ)カルコン
 m-エトキシ-p'-(ジエチルアミノ)カルコン
 p-エトキシ-p'-(ジエチルアミノ)カルコン
 p, p'-ビス(ジエチルアミノ)カルコン
 p, p'-ビス(ジエチルアミノ)カルコン
 p'-(ジエチルアミノ)カルコン
 p-シアノ-p'-(ジエチルアミノ)カルコン
 p-クロロ-p'-(ジエチルアミノ)カルコン
 m-ブromo-p'-(ジエチルアミノ)カルコン
 p-クロロ-p'-(ジエチルアミノ)カルコン
 p-エチル-p'-(ジエチルアミノ)カルコン
 m-エチル-p'-(ジエチルアミノ)カルコン
 p-メトキシ-p'-(ジエチルアミノ)カルコン
 m-エトキシ-p'-(ジエチルアミノ)カルコン

一般式(7)で表わされる化合物の具体例としては以下の化合物がある。

p-(ジエチルアミノ)ステリルp-シアノステリルケトン

- 40 -

p-(ジエチルアミノ)ステリルp-クロロステリルケトン
 p-(ジエチルアミノ)ステリルm-クロロステリルケトン
 p-(ジエチルアミノ)ステリルp-ブromoステリルケトン
 p-(ジエチルアミノ)ステリルm-ブromoステリルケトン
 p-(ジエチルアミノ)ステリルステリルケトン
 p-(ジエチルアミノ)ステリルm-メチルステリルケトン
 p-(ジエチルアミノ)ステリルp-メチルステリルケトン
 p-(ジエチルアミノ)ステリルp-エチルステリルケトン
 p-(ジエチルアミノ)ステリルm-エチルステリルケトン
 p-(ジエチルアミノ)ステリルp-メトキシステリルケトン
 p-(ジエチルアミノ)ステリルm-メトキシステリルケトン

- 41 -

チリルケトン
 p-(ジエチルアミノ)ステリルp-エトキシステリルケトン
 ビス(p-(ジエチルアミノ)ステリル)ケトン
 p-(ジエチルアミノ)ステリルp-シアノステリルケトン
 p-(ジエチルアミノ)ステリルp-ブromoステリルケトン
 p-(ジエチルアミノ)ステリルm-クロロステリルケトン
 p-(ジエチルアミノ)ステリルステリルケトン
 p-(ジエチルアミノ)ステリルp-メチルステリルケトン
 p-(ジエチルアミノ)ステリルm-エチルステリルケトン
 p-(ジエチルアミノ)ステリルp-メトキシステリルケトン
 p-(ジエチルアミノ)ステリルm-エトキシステリルケトン
 ビス(p-ジエチルアミノ)ステリル)ケトン

- 42 -

前述のp-ジアルキルアミノ芳香族系カルボニル化合物の合成方法をここで説明する。例としてp-(ジメチルアミノ)ステリルプロピルケトン、p-(ジメチルアミノ)ベンズアルデヒドとプロピルエステルケトンとの縮合反応(パーキン(Parkinson)反応など)により合成することができ、また、p-(ジメチルアミノ)カルコンは、p-(ジメチルアミノ)ベンズアルデヒドとフェニルメチルケトンとの縮合反応(パーキン反応など)により合成することができる。具体的には、一般式(Ⅰ)から(Ⅴ)で表わされる化合物は、
「Justus Liebig's Annalen der Chemie」誌第44巻、第228-265頁(1935年)に記載のP. Pfeiffer と O. Augen の方法、「Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal」誌第21巻第619-624頁(1955年)に記載のB. N. Dashkevich と I. V. Smedanka の方法および「Nauchnoye Zapiski Uzhgorodskogo Gosudarstvennogo Universiteta」

- 43 -

誌第18巻第15-19頁(1957年)に記載のI. V. Smedankaの方法等により合成することができ。

本発明の光重合性組成中に含有される光重合開始剤の量は、光重合開始剤対エチレン性化合物の重量比で約1:5から約1:1000までの広い範囲をとることか可能であり、好ましくは約1:10から約1:100までである。光重合開始剤の成分重量の比(a):(b)は約10:1から約1:30までの範囲で好ましくは約10:1から1:10までの範囲である。

前述のエチレン性化合物と光重合開始剤とを含有する本発明の光重合性組成物にはさらに公知の皮膜形成能を有する高分子物質(バインダー)、熱重合防止剤、可塑剤、着色剤、表面平滑剤などの添加剤を必要に応じて含有させることができる。

特に後述することと利用現象を行なうための感光材料、あるいは液体による現象を行なうための感光材料のごとく、感光材料上にレジスト(肉厚の)圖像をつくる目的には皮膜形成能を有する高

- 44 -

分子物質(バインダー)を併用することができる。エチレン性化合物および光重合開始剤と相溶性のある有機高分子重合体である限り、バインダーとしてどれを使用してもさしつかえないが、望ましくは乾膜現象、水現象あるいは弱アルカリ水現象を可能とする様な高分子重合体を選択すべきである。有機高分子重合体は単なる該組成物の皮膜形成剤としてだけでなく現象液として用いられる水、弱アルカリ水、あるいは有機溶剤の種類に応じてそれに製和性があるものを適して使用される。たとえば水可溶性有機高分子重合体を用いると水現象が可能になる。この様な有機高分子重合体としては他鎖にカルボキシル基を有する付加重合体、たとえばメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、配分エステル化マレイン酸共重合体、マレイン酸共重合体、クロトン酸共重合体等があり、又同様に他鎖にカルボキシル基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他水酸基を有する付加重合体には炭酸酸水物を付加させたものが有用である。この他に水溶性

- 45 -

有機高分子重合体としてポリビニルピロリドンやポリエチレンオキシド等が有用である。また感光後の硬化部分の皮膜の強度をあげるためにアルコール可溶性ナイロンや、ユービス(γ-ヒドロキシフェニル)プロパンとエビクロロヒドリンのポリエーテルなども有用である。これらの有機高分子重合体は全組成中に任意量を混和させることができるが、90重量%を超えることは形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。

また剥離現象型感光材料の感光層として用いられる光重合性組成物に用いられるぬめり有機高分子重合体は塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレンなどの塩素化ポリオレフィン(塩素含有量約60〜約75重量%)、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸アルキルエステル(アルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基など)、アクリル酸アルキルエステル(アルキル基は同上)とアクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、ブタジエン等のモノマーの少くとも一基

- 46 -

との共重合物、ポリ塩化ビニル、塩化ビニルとアクリロニトリルの共重合物、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデンとアクリロニトリルの共重合物、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニルと塩化ビニルの共重合物、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリルとスチレンの共重合物、アクリロニトリルとブタジエン及びスチレンとの共重合物、ポリビニルアルキルエーテル（アルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基等）、ポリメチルビニルケトン、ポリエチルビニルケトン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリスチレン、ポリーローメチルスチレン、ポリアミド（ ϵ -ナイロン、 δ 、 ϵ -ナイロン等）、ポリーノ、 γ -ブタジエン、ポリイソブレン、ポリウレタン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、塩化ゴム、ポリクロロブレン、塩化ゴム、エチルセルロース、アセチルセルロース、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、スチレン-ブタジエンゴム、クロロス

- 47 -

ポリビニルホルマール、エチルセルロース、アセチルセルロース、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合物、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、塩化ゴム、クロロスルホン化ポリエチレンなどである。

これらのポリマーは、単独で用いてもよいが、光重合性組成物の溶液（塗布液）の調合から、塗布、乾燥に至る製造工程中に脱混合を起さない程度に良いポリマーを、適当な比で2種以上混合して用いることができる。

熱重合防止剤の具体例としては、例えばパラメトキシフェノール、ヒドロキノン、アルキル又はアリール置換ヒドロキノン、 γ -ブチルカテコール、ピロガロール、塩化第一銅、フェノチアジン、クロラニール、ナフチルアミン、 β -ナフトール、2,6-ジ- γ -ブチル-p-クレゾール、ピリジン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、p-トルイジン、メチレンブルー、有機酸銅（例えば酢酸銅など）などがある。これらの熱重合防止剤は前述のエチレン性化合物100重量部に対して0.001重量部から5重量部の範囲で含有させ

- 48 -

ルホン化ポリエチレンなどのホモポリマー又は共重合物がある。共重合物の場合、その成分モノマーの含有比は、広範囲の値をとりうるが、一般には、少量モノマー成分がモル比で10%以上50%以下の範囲のものが好適である。またこれら以外の熱可塑性の高分子物質であつても、前記の条件を満たすものであれば、本発明に用いることができる。

上記のポリマーのうち、本発明の光重合性組成物に好適に用いられるものとしては、塩素化ポリエチレン（塩素含有量約60〜約75重量%）、塩素化ポリプロピレン（塩素含有量約60〜約75重量%）、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合物（塩化ビニルのモル含量率20〜80%）、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合物（アクリロニトリルのモル含量率10〜30%）、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合物（アクリロニトリルのモル含量率10〜30%）、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセテート、

- 49 -

るのが好ましい。熱重合防止剤は本発明の組成物の露光前の経時安定性を向上させる目的で含有させることができるのである。

着色剤としては、例えば酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、フタロシアニン系染料、アゾ系染料などの顔料や、メチレンブルー、クリスタルバイオレット、ローダミンB、フラクシン、オーラミン、アゾ系染料、アントラキノン系染料などの染料があるが、使用される着色剤が光重合開始剤の吸収波長の光を吸収しないものが好ましい。かかる着色剤は、バインダーとエチレン性化合物の合計量100重量部に対して顔料の場合は0.1重量部から10重量部、染料の場合は0.01重量部から10重量部、好ましくは0.1重量部から1重量部の範囲で含有させるのが好ましい。上述の着色剤を含有させる場合には、着色剤の補助物質としてステアリン酸ジクロロメチルおよびその他の塩素化脂肪族などを用いることが好ましく、その量は、着色剤1重量部に対して0.005重量部から0.5重量部までの範囲で用いることが

- 50 -

できる。しかし光重合性組成物中に可塑剤が含有される場合には着色剤の補助物質は不要である。

可塑剤としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジオクチルフタレート、オクチルカプリルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジアリルフタレートなどのフタル酸エステル類、ジメチルグリコールフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、トリエチレングリコールジカプリル酸エステルなどのグリコールエステル類、トリクレジルホスフェート、トリフェニルフォスヘートなどの磷酸エステル類、ジイソブチルアジベート、ジオクチルアジベート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルマレエートなどの脂肪族二酸基酸エステル類、クエン酸トリエチル、グリセリントリアセチルエステル、ラウリン酸ブチ

- 51 -

トリクロロエチレン、クロロホルム、 $1, 1, 1$ -トリクロロエタン、モノクロロベンゼン、クロルナフタリンなどの如きハロゲン化炭化水素、例えばテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセートなどの如きエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどがある。

本発明の光重合性組成物を適当な形態（例えば前述の溶液）で適用するための支持体としては、著しい寸法変化を起さない平面状の物質や他の形状の物質がある。平面状の物質の例としては、ガラス、酸化珪素、セラミックス、紙、金属、例えば、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、銅、鉄、クロム、ニッケル、銀、金、白金、パラジウム、アルミニウムを主成分とする合金、亜鉛を主成分とする合金、マグネシウムを主成分とする合金、銅-亜鉛合金、鉄-ニッケル-クロム合金、銅を主成分とする合金、金属化合物、例えば酸化アルミニウム、酸化鉛 (PbO_2)、酸化インジウム

- 52 -

ルなどがある。

表面平滑剤としてはラノリン、パラフィンワックスおよび天然ワックス等がある。

必要に応じて本発明の光重合性組成物に含有させることができる上述の種々の変性剤は光重合性組成物の全重量に対して、重量%まで、好ましくは、重量%までの範囲で用いることができる。

本発明の光重合性組成物は溶剤に溶解して塗布液（光重合性組成物の溶液）にして、これを支持体上に公知の方法により塗布し、溶剤を除去して、光重合性感光材料として用いるのが、最も一般的な本発明の光重合性組成物の用い方である。

溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジイソブチルケトンなどの如きケトン類、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル、フタル酸ジメチル、安息香酸エチルなどの如きエステル類、例えばトルエン、キシレン、ベンゼン、エチルベンゼンなどの如き芳香族炭化水素、例えば四塩化炭素、

- 53 -

($1, 2, 3$ - Cl_3), ポリマー、例えば、再生セルロース、セルロースニترات、セルロースジアセート、セルローストリアセート、セルロースアセートブチラート、セルロースアセートプロピオナート、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ビスフェノールAのポリカーボナート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン（6-ナイロン、6, 6-ナイロン、6, 10-ナイロン等）、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリアクリル酸メチル、ポリメタアクリル酸メチルをあげることができる。また、上述の物質の薄板を2つ以上貼合に製したものの、例えば、サーメット、鉄-アルミニウム複合板、鉄-銅-アルミニウム複合板、鉄-クロム-銅複合板、表面にポリエチレンをコーティングした紙、表面にセルローストリアセートをコーティングした紙、表面を陽極酸化して表面に酸化アルミニウム層を形

- 54 -

成させたアルミニウム板、公知の方法で表面に酸化クロム層を形成させたクロム板、酸化鉬の層を表面に設けたガラス板、酸化インジウムの層を表面に設けた酸化珪素の板を支持体として用いることもできる。

これらの支持体は感光性画像形成材料の目的に応じて透明なもの、不透明なものを選択をする。透明な場合にも無色透明なものだけでなく、J. S. N. P. T. E.、第67巻第296頁(1958年)などに記載されているように染料や顔料を添加して着色透明にしたものを用いることができる。不透明支持体の場合にも紙や金属のごとく本来不透明なもの、透明な材料に染料や酸化チタン等の顔料を加えたもの、特公昭47-19068号に記載されている方法で表面処理したプラスチックフィルムおよびカーボンブラック等を加えて完全に遮光性とした紙、プラスチックフィルム等を用いることもできる。また表面に砂目立て、電解エッチング、陽極酸化、化学エッチング等の処理により微細な凹陥を設けた支持体、および表面を

- 33 -

コロナ放電、紫外線照射、火焰処理等の予備処理した支持体を用いることもできる。さらにまたガラス繊維、炭素繊維、ボロン繊維、象牙の角質繊維、金属ウisker等の増強剤を混入して強度を増大させたプラスチック支持体を用いることもできる。

支持体はその表面に必要な応じて結合を容易にするために必要な他の生着層或いはヘレーション防止層、紫外線吸収層、可視光線吸収層を設けても良い。

又、本発明の組成物は感度による感度の低下を防止する意味から、米国特許第3060026号明細書中に記載されている如き真空焼和を用いて露光を行なうか、除去することのできる透明カバーを設けるか、或いは特公昭40-17828号公報に記載されているように感光層の上に膜の透過性の小さい被覆層を設けることができる。

本発明の光重合性組成物が光重合し硬化・乾燥する速度を決定する要因には、支持体、とくにその表面の性質、組成物中の特定成分、光重合開始

- 34 -

剤の全光重合性組成物中の含有量、光重合性組成物の層の厚さ、光面の性質(照射スペクトルの特性)、強度、感度の有無ならびに周囲の気温等が含まれる。光の照射は、各種方法の中の任意の一つあるいはそれらを組合わせて行なつてもよい。例えば組成物は、それが有効な露光量を与える限り、どんな光源と型のものから得られる活性光線に曝露されてもよい。というのは本発明の光重合性組成物は一般にその波長が約340nmから約430nmまでの範囲の近紫外光および可視光の領域において最大感度を示すからである。しかし本発明の組成物は真空紫外線、X線、γ線の範囲の短波長の電磁波および電子線、中性子線およびα線等の粒子線にも感度を有しているため、それらも画像露光に利用することができる。紫外線および可視光線領域の適当な光源の例としては、太陽光、カーボンアークランプ、水銀蒸気ランプ、キセノンランプ、蛍光灯、アルゴングロー放電管、写真用フラッドランプおよびヴァン・デ・グラフ加速管などがある。

- 35 -

光照射時間は、有効な光量を与えるに充分な程度でなくてはならない。光照射は任意の有利な温度で行なつてもよいが、実用上の理由から室温すなわち約10℃から約40℃までの範囲で行なうのが最適である。尤によつて硬化された本発明の組成物は乾燥しており弾力があり、耐摩耗性及び耐化学薬品性を示し、またすぐれたインク受容性、親水-疎水平衡、しみ解消性、初期防りだし性等を有し、特にあらかじめ感光性を付与した平版印刷用の刷版材料およびフォトレジスト等の用途に適性を持つている。本組成物はまた印刷インク; 金属箔、フィルム、紙、織物、塗料等の塗布剤; 金属、プラスチック、紙、木材、金属箔、織物、ガラス、厚紙、巻面用厚紙等に用いる光硬化性の材料ならびに道路、駐車場および空港等の標識その他に用いることができることはいうまでもない。

本発明の組成物を例えば印刷インクのビヒクルとして使用する時は、数知量の染料で着色すると同時に各種公知の有機顔料、例えばソリブダート

- 36 -

オレンジ、チタン白、クロムイエロー、フタロシ
アニンブルーおよびカーボンブラック等で着色す
ることができる。またビヒクルの使用可能量は、
組成物全重量の約20%から99.9%までの範
囲、着色剤の重量は約0.1%から80%までの
範囲で用いることができる。印刷材料には、紙、
粘土被覆紙および製版用厚紙も含まれる。

本発明の組成物はさらに天然繊維および合成繊
維の織物類の処理に適しており、例えば布地印刷
インク用ビヒクル、あるいは防水性、耐油性、耐
汚れ性、耐折り目性等を与えるための織物類の特
殊処理に用いるビヒクルの中に使用することか
きる。

本発明の光重合性組成物を接着剤として使う場
合は、接着される基質の少なくとも一つは、紫外
光または可視光に対して半透明でなくてはなら
ない。本発明の組成物を用いて基質を被覆してえ
られる被覆物の代表的な例としては、重合体を被覆
したセロファン、たとえばポリプロピレンを被覆
したセロファンなど、アルミニウムまたは銅など

- 57 -

成物の層を設け、さらにその上に透明なプラスチ
ックフィルムを設けた構成のものがある。この構
成の材料においては、後述する画像露光の直前に
透明プラスチックフィルムを剥離して用いるこ
とができるし、また透明プラスチックフィルムを
存在させたまま透明プラスチックフィルムを通し
て、あるいは支持体が透明な場合には支持体を通
して、画像露光し、しかる後に透明プラスチッ
クフィルムを剥離することにより露光されて硬化
した部分の層を支持体上に残留させ、露光され
ずに硬化されなかつた部分の層を透明プラスチ
ックフィルムの上に残留させる（あるいは、露光さ
れて硬化した部分の層を透明プラスチックフィル
ムの上に残留させ、露光されずに硬化されなかつ
た部分の層を支持体上に残留させる。）、いわゆ
る剥離現象型の感光材料として特に有利に用いる
ことができる。

本発明の組成物を用いた感光性画像形成材料は、
光照射された部分における付加重合反応が所望の
厚さに達して完了するまで、その光重合性組成物

- 58 -

の金属にポリエチレンテレフタレートフィルムを
被覆したもの、アルミニウムにポリプロピレンを
被覆したものなどがある。

本発明の光硬化可能な組成物は金属、ガラスお
よびプラスチックの表面にローラー方式および
スプレー方式で塗布または印刷するための塗料と
して用いることができる。またガラス、ポリエス
テルフィルムおよびビニルポリマーフィルム、重
合体被覆セロファン、例えば使い捨てのコップや
びんに用いた処理または未処理ポリエチレン、処
理及び未処理ポリプロピレン等には、着色塗布方
式を使用してもよい。塗布してもよいような金属
の例にも、サイジングを施したまたは施さないブ
リヤも含まれる。

本発明の光硬化可能な光重合性組成物から調製
される感光性画像形成材料は、本発明の組成物か
らなる層を感光性要素としてシート状またはプレ
ート状の支持体の表面上に有する材料である。

本発明の組成物を用いた感光性画像形成材料の
ひとつの形態として、支持体の表面に本発明の組

- 60 -

の層の特定の部分を光に曝露することにより画像
露光が完了する。次に組成物の層の露光しなかつ
た部分を、例えば重合体を溶解せずにエチレン性
化合物（モノマーまたはプレポリマー）のみを溶
解するような溶媒を使用すること、またはいわゆ
る剥離現象により除去する。光重合性組成物の層
の溶媒除去（乾燥）後の厚さは、0.5μmから
150μmまで、好ましくは1μmから100μm
までの範囲である。たわみ性は層の厚さが厚くな
ればなるほど減少し、耐摩耗性は、層の厚さが薄
ければ薄いほど減少する。

印刷インク、塗料組成物および接着剤として使
用する場合は、本発明の組成物は揮発性溶剤なし
で使用することができる。その場合には公知の含
油樹脂および溶剤型のインク又は塗料よりすぐ
れた長所を幾つか持っている。

本発明の光重合性組成物は、波長約340nm
から波長約450nmまでの紫外線（近紫外光お
よび可視光）に対して高い感度を示すことという
特長を有し、従つて従来の光重合性組成物に対し

- 62 -

て用いられていた太陽光、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、高圧キセノン水銀灯、高圧キセノン灯、ハロゲンランプ、螢光灯などを光重合用の光源として用いることができる。本発明の光重合性組成物の応用分野は著しく広範であり、電子工業におけるプリント配線板作成、平版又は凸版印刷版の作成、光学像の複製など種々の分野における感光材料の感光層として用いることができるので、本発明はきわめて有用な発明である。

また本発明の光重合性組成物は、組成物における光重合開始剤の相溶性が良好であつて、常温（約 20°C から約 40°C までの温度範囲）で光重合性組成物中から光重合開始剤が析出しないというすぐれた効果を有するものである。

実施例1〜4および比較例1〜3

(1) 感光材料の調製

光重合性組成物およびそれを用いた感光材料を次の方法により調製した。

光重合性組成物（溶液）の成分

ペンタエリトリートールトリメタ

— 63 —

上表の成分を容器に入れて3時間攪拌して溶かして均質な溶液としたのち、得られた溶液をスピナー（回転塗布機）で表面を常法により砂目立てし、陽極酸化した厚さ 0.2mm のアルミニウム板上に塗布し、これを温度 80°C で10分間乾燥して感光層（光重合性組成物の層）を形成させた。感光層の乾燥後の厚さは約 10nm であつた。

(2) 感光材料の感度の測定

感光材料の感光層上に光学濃度段数 0.1 の光学像（光学濃度段数は $0\sim 1$ 段で、最小光学濃度は 0.10 、最大光学濃度は 2.30 である。）を減圧して密着させて置き、光源（水銀灯、出力 2kw ）から 10cm の距離において30秒間露光したのち、感光層を $1,1,1$ -トリクロロエタンで30秒間処理して現像した。現出した画像に対応する光学像の最高段数を感光材料の感度とする。段数が高いほど（数値が大きいほど）感度が高いことを意味する。

上述のごとく実施して得られた結果を、パイン

— 64 —

アクリレート（エチレン性化合物）

50重量部

光重合開始剤 第2表に記載の化合物

成分 (a)

成分 (b)

（注1に記載した数値を）

バインダー（注2に記載したポリマー）

50重量部

1,2-ジクロロエタン（溶剤）500重量部

（注1）光重合開始剤は、成分(a)と成分(b)の混合物の場合には両成分の1重量部ずつの混合物

（あわせて2重量部）を用い、いずれか一方の成分のみの場合には、成分(a)または成分(b)を単独で2重量部用いた。第2表において「—」は

用いなかつたことを示す。

（注2）塩素化ポリエチレン：40重量部トルエン溶液の 25°C における粘度が約 90cps で、塩素含有率が約67重量%の高分子化合物。

ポリメチルメタアクリレート：メチルエタノール溶液の 30°C における最低粘度

（注1） 30°C メチルエタノール 0.282の高分子化合物。

— 64 —

ダーおよび光重合開始剤として用いた化合物とともに第2表に記載する。

— 65 —

- 48 -

(回転粘度計による測定値)が6.5 cPであるコポリマー。

上記の成分を各瓶に入れて、長時間攪拌して溶解させ均質な溶液を調製したのち、得られた溶液を真空乾燥槽で、アルミニウム(99.99%原子数%)—鉄(99.99%原子数)合金板厚約(厚さ600 μ)を被けたポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ0.1mm)の合金層の上に塗布し、温度100 $^{\circ}$ Cにて3分乾燥して感光層(光重合性組成物層)を形成させて感光材料を調製した。乾燥後の感光層の厚さは3 μ mであつた。

(2) 感光材料の感度と露光時間

感光材料の感光層上に光学密度段数0.1の光学膜(光学密度段数は0~1段で、最小光学密度は0.10、最大光学密度は1.30である。)を減圧して密着させて置き、光源(水銀灯、出力1kR)から30cmの距離において30秒間露光したのち、感光層を下記組成の処理液に30秒浸漬して現像した。現出した画像に対応する光学膜の最高段数を感光材料の感度とする。段数が高

- 49 -

- 20 -

いほど（数値が大きいほど）感度が高いことを意味する。

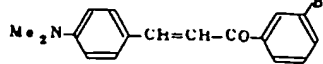
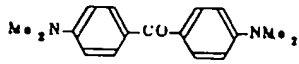
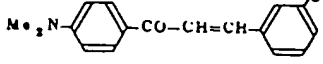
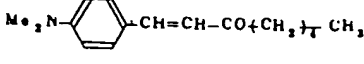
上述のごとく実施して得られた結果を光重合開始剤として用いた化合物とともに第3表に記載する。

処理液（現像液）の組成

NaOH	4 g
Na ₃ PO ₄ ・12H ₂ O	2 g
KBr	10 g
水	1 L

- 71 -

第 3 表

実施例 (E) または 比較例 (C) 番号		E13	E14	E17	E18	C6	C7
エチレン性化合物	ペンタエリトリールテトラアクリレート	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73
	成分(a) フェナレン-1-オン	0.033	0.033	0.033	0.033	0.07	-
	成分(b) 	0.033	-	-	-	-	0.07
		-	0.033	-	-	-	-
		-	-	0.033	-	-	-
		-	-	-	0.033	-	-
バインダー		アクリル酸-ベンジルメタアクリレートコポリマー					
感 度		(段)					
		3.3	7	3.3	3	0	1

- 72 -

- 73 -

実施例 17~21 および比較例 8~9

(1) 感光材料の調製

光重合性組成物およびそれを用いた感光材料は次の方法により調製した。

光重合性組成物（溶液）の組成

ペンタエリトリールテトラア

クリレート（エチレン性化合

物） 0.73g

光重合開始剤 第4表に記載の化合物を第4

表に記載の重量（g）

アクリル酸とベンジルメタアク

リレートの共重合体（前記註3）

（バインダー） 1.0g

カーボンブラック（ミクロリス

ブラックCA、C、I、+

77266） 0.50g

メチルエチルケトン

（溶 媒） 7g

メチルセルソルブアセテート

（溶 媒） 2.5g

-74-

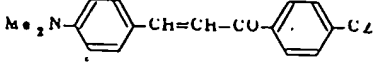
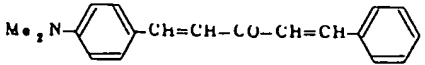
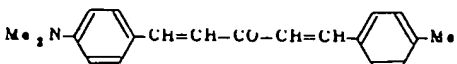
上記の成分を容器に入れて3時間攪拌溶解させ、均質な溶液としたのち、得られた溶液をスピナー（回転塗布機）を用いて、塩素化ポリエチレン（塩素含有量69重量%、25℃における35重量%トルエン溶液の粘度300~400cps）*重量部と（3-（2-アミノエチル）アミノ）プロピル）トリメトキシシラン（1760-24-3）/重量部からなる厚さ約0.3μmの下塗層を設けた厚さ0.1mmの無色透明なポリエチレンテレフタレートフィルムの上に塗布し、これを温度100℃で3分乾燥して感光層（光重合性組成物の層）を形成させて感光材料を調製した。感光層の乾燥後の厚さは3μmであつた。

(2) 感光材料の感度の測定

実施例15~18および比較例6~7と同様に実施した。光重合開始剤とその含有量、ならびに感度の測定値を第4表に記載する。

-75-

第 4 表

実施例 (E) または 比較例 (C) 番号		E19	E20	E21	C8	C9
光 重 合 開 始 剤	エチレン性化合物	ペンタエリトリールテトラアクリレート				
	成分(a)	フェナレン-1-オン				
	成					
	分					
	(b)					
バインダー		アクリル酸-ベンジルメタアクリレートコポリマー				
感 度 (段)		3	3	3	0	1

いずれの実施例においても、光重合性組成物層から光重合開始剤が析出する不都合な現象は全く生じなかった。

第2表から第4表の結果から比較例と比べて、本発明の光重合性組成物を使用した感光材料は水銀灯に対して画像形成のために必要な実用に供しうる高感度を有することが明らかである。

なお、バインダーとして塩素化ポリエチレンを含む光重合性組成物を実施例1〜4と同様にして調製して用いた感光材料の場合、感光材料を剥離する際にポリエチレンテレフタレートフィルムを感光層に強く圧接して複層体としておくと、いずれの感光材料も画像のできる露光量又は走査光量で画像露光した後、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離することにより、未露光部分の感光層がポリエチレンテレフタレートフィルムとともに除去され、露光部分の重合して硬化した感光層がアルミニウム板の上に残留して画像が形成された。